

## FIBER-REINFORCED RESIN COMPOSITION

Patent Number: JP3239754

Publication date: 1991-10-25

Inventor(s): HOSOKAWA TERUO; others: 03

Applicant(s): SHOWA DENKO KK

Requested Patent:  JP3239754

Application Number: JP19900036395 19900219

Priority Number(s):

IPC Classification: C08L77/00; C08J5/04; C08K7/02; C08L23/12

EC Classification:

Equivalents: JP2837909B2

### Abstract

PURPOSE: To prepare the title compsn. allowing no phase separation to occur and giving a molded article with an improved impact resistance, improved wet dimensional stability, and lowered density by compounding specific polymer blends.

CONSTITUTION: A polymer blend comprising a polyamide (A) (e.g. polyamide 6) and a polypropylene (B) in a wt. ratio of A to B of (75/25)-(35-65) is compounded with another polymer blend comprising a polypropylene (C), an unsatd. carboxylic acid-modified polypropylene (D) (e.g. a maleic anhydride- modified polypropylene), and a polyamide fiber (E) having an m.p. higher than that of the polyamide A (e.g. a polyamide 66 fiber) in a wt. ratio of the modified polypropylene D to the sum of the polypropylene C and polyamide E of (1/100)-(10/100) in such a ratio of the former polymer blend to the latter that the wt. ratio (A+E)/(B+C) is (65/35)-(35/65).

Data supplied from the esp@cenet database - I2

## ⑱ 公開特許公報 (A)

平3-239754

⑲ Int. Cl. 5

C 08 L 77/00  
C 08 J 5/04

識別記号

LQS  
CES  
CFG

庁内整理番号

9053-4J  
6639-4F  
6639-4F\*

⑳ 公開 平成3年(1991)10月25日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全8頁)

㉑ 発明の名称 繊維強化樹脂組成物

㉒ 特 願 平2-36395

㉓ 出 願 平2(1990)2月19日

㉔ 発明者 細川輝夫 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3-2 昭和電工株式会社川崎樹脂研究所内

㉔ 発明者 柴野博 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3-2 昭和電工株式会社川崎樹脂研究所内

㉔ 発明者 山本昇 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3-2 昭和電工株式会社川崎樹脂研究所内

㉔ 発明者 五明広光 愛知県名古屋市中村区名駅4-7-23 昭和電工株式会社名古屋支店

㉕ 出願人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号

㉖ 代理人 弁理士 大谷保

最終頁に続く

## 明細書

## 1. 発明の名称

繊維強化樹脂組成物

## 2. 特許請求の範囲

(1) (a)ポリアミド及び(b)ポリプロピレンを、(a)／(b)=75／25～35／65(重量比)の割合で混練してなるブレンド物(A)  
及び

(c)ポリプロピレン、(d)不飽和カルボン酸変性ポリプロピレン及び(e)前記ポリアミドより高融点を有するポリアミド繊維を混練してなり、かつ(d)該変性ポリプロピレン含量が前記(c)及び(e)の合計100重量部に対して1～10重量部であるブレンド物(B)

を、(a)ポリアミドと(e)ポリアミド繊維の合計量と(b)ポリプロピレンと(c)ポリプロピレン合計量との比率((a)+(e))／((b)+(c))が、65／35～35／65(重量比)となるように配合してなる繊維強化樹脂組成物。

(2) ブレンド物(A)が、相溶化剤を該ブレン

ド物(A)100重量部に対して1～10重量部の割合で含有するものである請求項1記載の繊維強化樹脂組成物。

(3) 請求項1又は2のブレンド物(A)及び請求項1のブレンド物(B)を、((a)+(e))／((b)+(c))が、65／35～35／65(重量比)となるように配合するとともに、(e)ポリアミド繊維の融点未満の温度にて混練することを特徴とする繊維強化樹脂組成物の製造方法。

(4) 請求項1又は2の繊維強化樹脂組成物を、(a)ポリアミドの融点以上であって、かつ(e)ポリアミド繊維の融点未満の温度にて加工成形することを特徴とする樹脂組成物の成形方法。

(5) 請求項3で得られた繊維強化樹脂組成物を、(a)ポリアミドの融点以上であって、かつ(e)ポリアミド繊維の融点未満の温度にて加工成形することを特徴とする樹脂組成物の成形方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は繊維強化樹脂組成物に関し、詳しくは

ホットフロースタンピング成形や射出成形等の成形材料に適した繊維強化樹脂組成物、及びその効果的な製造方法、並びに該樹脂組成物の有利な成形方法に関する。

(従来の技術)

一般に、ポリアミド樹脂は、ポリオレフィン樹脂材料に比べて高い耐熱性と機械的強度の面で優れた性質を有している。しかしながら、このポリアミド樹脂は、吸湿による寸法の変化や成形性的悪さのため、必ずしも満足できるものではない。

この問題を解決するために、従来は、ガラス繊維などの無機質フィラーを添加することが行われている。しかし、その結果、比重の増加と耐衝撃性の低下が著しいという新たな問題が生じている。

また、もう一つの解決手段として、成形性や寸法安定性のよい樹脂を添加し、非相溶分散系のマトリックス材料として改質する試みがなされている。しかし、添加する材料の粘度や添加量が制約されるうえ、両材料の界面での接着強度をあげるために、部分的に相溶化させる相溶化剤の検討が

必要であった。ところが、相溶化剤を多量に添加すると、一般に、耐熱性の低下を引き起こすことが多く、これが複合化した組成物の欠点となっていた。

また、このようにしてマトリックスを形成しても、成形条件、例えば成形時の剪断速度が大きかったり、あるいは成形温度が適正でないと相分離が生じ易く、目的とする物性が得られない場合が多い。

このような問題を回避するためには、両材料の溶融粘度をできるだけ一致させる必要があったり、あるいは両者の組成比の範囲が大きく制約されるなどの不都合を免れることができない。

(発明が解決しようとする課題)

本発明者らは、かかる従来技術の問題点を解消し、相分離を抑制すると共に耐衝撃性を改善し、かつ吸湿による寸法安定性の改善と低比重化を達成したポリアミド系の樹脂組成物を開発すべく鋭意研究を重ねた。

(課題を解決するための手段)

その結果、マトリックスを構成する材料のうち、一番高い融点を有する材料としてポリアミド繊維を選定し、これをマトリックスに添加することにより、既に構成されているマトリックス相をマクロ的に補強し、目的とする物性の樹脂組成物が得られることを見出した。本発明はかかる知見に基いて完成したものである。

すなわち本発明は、(a)ポリアミド及び(b)ポリプロピレンを、(a)/(b)=75/25~35/65(重量比)の割合で混練してなるブレンド物(A)及び

(c)ポリプロピレン、(d)不飽和カルボン酸変性ポリプロピレン及び(e)前記ポリアミドより高融点を有するポリアミド繊維を混練してなり、かつ(d)該変性ポリプロピレン含量が前記(c)及び(e)の合計100重量部に対して1~10重量部であるブレンド物(B)を、(a)ポリアミドと(e)ポリアミド繊維の合計量と(b)ポリプロピレンと(c)ポリプロピレン合計量と

の比率((a)+(e))/(b)+(c))が、65/35~35/65(重量比)となるように配合してなる繊維強化樹脂組成物を提供するものである。

本発明の組成物は、基本的にはブレンド物(A)及びブレンド物(B)から構成されるものである。ここでブレンド物(A)は、組成物の基本マトリックスを構成するものであり、(a)ポリアミド及び(b)ポリプロピレンを、(a)/(b)=75/25~35/65(重量比)、好ましくは70/30~40/60(重量比)の割合で混練したものである。また、このブレンド物(A)には、必要に応じて相溶化剤を配合することも有効であり、その場合には該ブレンド物(A)100重量部に対して1~10重量部、特に2~8重量部の割合で配合することが好ましい。

ブレンド物(A)における(a)ポリアミドとしては、様々なものを用いることができ、例えばポリアミド6、ポリアミド12、ポリアミド11、ポリアミド66などの一連のポリアミドの中から適宜選定すればよい。なお、この(a)ポリアミドは、

ブレンド物（B）中の(c)ポリアミド繊維より低い融点のものを選定することが必要である。このような(a)ポリアミドの分子量については特に制限はないが、23℃の濃硫酸中で測定した場合の溶液極限粘度から算出した分子量が、6,000～120,000、とりわけ20,000～90,000のものが好ましい。

また、ブレンド物（A）において、上記(a)ポリアミドと共に用いる(b)ポリプロピレンとしては、結晶性プロピレンホモポリマーのほか、プロピレンーエチレンランダムコポリマー、プロピレンーブテンー1ランダムコポリマー、さらにこれらのブロックコポリマー等があげられ、またこれらの混合物をあげることができる。

この(b)ポリプロピレンのメルトフローレイト(MFR)は、特に制限はないが、通常は230℃で0.1～60g/10分、望ましくは5～30g/10分の範囲のものがよい。

上述のブレンド物（A）において、所望により加えることのできる相溶化剤は、上記(a)ポリアミドと(b)ポリプロピレンの界面での接着性を向上させ、剛性と耐衝撃性を改良する目的で用いるものである。ここで相溶化剤としては、各種のものが使用可能であるが、エチレンーアクリル酸共重合体(EAA)、エチレンーアクリル酸エチル共重合体(EEA)あるいはこれらの混合物が好適である。

なお、ブレンド物（A）における(a)ポリアミドと(b)ポリプロピレンとの比率は、前者/後者=75/25～35/65(重量比)、好ましくは70/30～40/60(重量比)である。ここで、(a)ポリアミドの比率が大きすぎても、また小さすぎても、相分離が生じ耐衝撃性が悪くなるという不都合が生ずる。

上記ブレンド物（A）は、(a)ポリアミド及び(b)ポリプロピレン、さらに必要により相溶化剤を所定量加えて混練することにより得られる。この混練は、押出機等を用いて行えればよいが、その際の混練温度は、(a)ポリアミドの融点及び(b)ポリプロピレンの融点のうち高い融点以上の温度以上(つまり、両者が溶融する温度)に設定することが望

ましい。

一方、上記ブレンド物（A）とともに、本発明の組成物を構成するブレンド物（B）は、(c)ポリプロピレン、(d)不飽和カルボン酸変性ポリプロピレン及び(e)前記ポリアミドより高融点を有するポリアミド繊維からなるものである。このブレンド物（B）は、ポリプロピレンに有機質フィラーとしてポリアミド繊維をブレンドしたものであって、マックス材料としての組成物を形成する際、各成分と一緒に添加したものでは安定した分散系が形成しにくいので、ブレンド物（B）をブレンド物（A）とは別に用意しておくことが必要である。

上記ブレンド物（B）における(c)ポリプロピレンは、前記ブレンド物（A）の成分である(b)ポリプロピレンと同様に、結晶性プロピレンホモポリマーのほか、プロピレンーエチレンランダムコポリマー、プロピレンーブテンー1ランダムコポリマー、さらにこれらのブロックコポリマー等があげられ、またこれらの混合物をあげることができ。なお、この(c)ポリプロピレンとしては、(b)成

分として用いるポリプロピレンと同種のものであっても、異なる種類のものであってもよい。

また、ブレンド物（B）の一成分として用いる(d)不飽和カルボン酸変性ポリプロピレンとしては、各種のものがあげられる。そのうち不飽和カルボン酸によるグラフト変性ポリプロピレンが好ましく、ここでグラフト変性に用いる不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、3,6-エンドメチレン-1,2,3,6-テトラヒドロシス-フタル酸またはこれらの無水物やエステル類、2-ジメチルアミノエチルメタクリレート等のアルキルアミノメタクリレートおよびグリシジルメタクリレート等があげられ、なかでもアクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸あるいは3,6-エンドメチレン-1,2,3,6-テトラヒドロシス-フタル酸の無水物が好ましく、とりわけ無水マレイン酸が最適である。なお、これらは単独で用いても二種以上を混合して用いてもよい。

さらに、グラフト変性に用いるラジカル発生剤

としては、ジクミルバーオキサイド；ベンゾイルバーオキサイド；ジーレーブチルバーオキサイド；2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(レーブチルバーオキシ)ヘキサン；2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(レーブチルバーオキシ)ヘキセン-3；ラウロイルバーオキサイド；レーブチルバーオキシベンゾエート等の有機過酸化物が好適に使用される。

上記(d)不飽和カルボン酸変性ポリプロピレンを製造するにあたっては、ポリプロピレン（これは(b), (c)成分であるポリプロピレンと同じでも、異なってもよいが、結晶性のものが好ましい。）を適当な溶媒に懸濁あるいは溶解させ、これに上記不飽和カルボン酸およびラジカル発生剤を加えて加熱攪拌する方法、あるいはポリプロピレンと不飽和カルボン酸ならびにラジカル発生剤を予め混合し、押出機、パンバリーミキサー、ニーダー等を用いて溶融混練する方法などがある。なお、ここで各成分の配合割合は、状況に応じて適宜選定すればよいが、通常はポリプロピレン100重量部に対して不飽和カルボン酸0.1～10重量部、

ラジカル発生剤0.01～10重量部の範囲で定めればよい。

また、ブレンド物(B)における(e)ポリアミド繊維としては、前記(a)ポリアミドより高融点を有するものを用いることが必要である。このように(e)成分であるポリアミド繊維として、(a)成分のポリアミドより高融点のものを用いる理由は、ブレンド物(A)及びブレンド物(B)を溶融混練、あるいはさらに成形する際に、ポリアミド繊維を溶融することなく繊維状に保持したまま、他の成分を溶融させることができ、得られる成形品の強度増強に効果的であることによる。ここで、(e)ポリアミド繊維としては、ポリアミド6, ポリアミド12, ポリアミド11, ポリアミド66のうち、(a)成分として用いたポリアミドより高融点のものが好適に用いられる。また繊維の長さや径については、適宜選定すればよいが、一般に長さ6～25mm, 径8～20μmの範囲で定めればよい。

ブレンド物(B)における(d)不飽和カルボン酸変性ポリプロピレンは、(c)ポリプロピレンと(c)ポ

リアミド繊維との界面の接着性を向上させるために加えるものであり、その含量は、前記(c)ポリプロピレン及び(e)ポリアミド繊維の合計100重量部に対して1～10重量部、好ましくは1.5～8重量部である。ここで、(d)不飽和カルボン酸変性ポリプロピレンの含量が少なすぎると、(c)ポリプロピレンと(e)ポリアミド繊維との界面の接着性が不充分であり、また多過ぎると、得られる組成物の機械的物性が低下するという不都合が生ずる。

本発明の樹脂組成物は、上記ブレンド物(A)及びブレンド物(B)を配合することによって得られるが、ここで両ブレンド物(A), (B)の配合割合は、(a)ポリアミドと(e)ポリアミド繊維の合計量と(b)ポリプロピレンと(c)ポリプロピレンの合計量との比率 $(a)+(e) / (b)+(c)$ が、65/35～35/65(重量比)、好ましくは62/38～37/63(重量比)である。この比率が65/35より大きいと(a)ポリアミドが(b)ポリプロピレン及び(c)ポリプロピレンと相分離するという問題があり、また35/65より小さいと同

よう(b)ポリプロピレン及び(c)ポリプロピレンと(a)ポリアミドが相分離するという不都合が生ずる。

本発明の樹脂組成物を得るには、上述の如く、ブレンド物(A)及び(B)を予め用意しておき、これを所定の比率で配合することが必要である。また、この樹脂組成物を製造するには、上記ブレンド物(A)及び(B)を、上述の割合で配合するとともに、(e)ポリアミド繊維の融点未満の温度にて混練することが好ましく、特に(a)ポリアミドの融点以上かつ(e)ポリアミド繊維の融点未満の温度で混練することが最も好ましい。

この本発明の樹脂組成物を成形するにあたっては、様々な方法があり、特に制限はないが、(a)ポリアミドの融点以上かつ(e)ポリアミド繊維の融点未満の温度で、射出成形やスタンピング成形等の成形加工を行うことが望ましい。具体的には、ブレンド物(A)及び(B)を、上述した比率でドライブレンドして成形機に投入して溶融させ、一体化して成形する。

このように、予めブレンド物(A)及び(B)

を用意しておき、これらを所定の比率で配合して本発明の樹脂組成物を調製する理由は、次のとおりである。即ち、例えば強化繊維としての(e)ポリアミド繊維がポリアミド6 6であって、海相と島相のいずれかとなる(a)ポリアミドがポリアミド6で、(e)ポリアミド繊維の融点が(a)ポリアミドの融点より高い場合には、各成分（つまり、前述の(a)～(e)成分）を、ポリアミド6 6の融点を超えない溶融温度で、同時にブレンドしても、ポリアミド6とポリプロピレンとも分散系は崩れにくい。しかしながら、ポリアミド繊維の表面の接着を目的として添加した(d)不飽和カルボン酸変性ポリプロピレンの大半は、先に溶融するポリアミド6の末端アミド基の活性水素と反応してしまうため、先に述べたよりも、より多くの(d)不飽和カルボン酸変性ポリプロピレンを添加しなければならず、このような変性樹脂の添加は、組成物の機械的性質の低下を招き好ましくない。そのためブレンド物(A)とブレンド物(B)を予め、予備コンパウンド材として調製しておき、その後、両者を

230°CにおけるMFR 30 g/10分] 5重量部（上記ポリプロピレンとポリアミド6 6繊維の合計100重量部に対して）から成る混合物を、上記と同じ押出機を用いて230°Cで混練した。得られた混練物をブレンド物(B)とした。

次に、ブレンド物(A)及び(B)を、混合後の組成比が50/50（重量比）となるように計量し、これを単軸の押出機に導入して、230°Cで再度ペレット化した。なお、ここでブレンド物(A)及び(B)の混合後の組成比とは、ブレンド物(A)とブレンド物(B)を混合して得られる混合物（組成物又はペレット）中のポリアミドとポリアミド繊維の合計量とポリプロピレンとの比率、(ポリアミド+ポリアミド繊維)/ポリプロピレンを指称するものである。

統いて、得られたペレットを射出成形機で成形し、さらにこれから試験片を切り出し、この試験片を用いてJIS K 6758に規定された測定法にしたがって機械的強度を測定した。また、耐熱変形及び収縮率を測定した。結果を第1表に示

ドライブレンド或いはペレット化により再度ブレンドする方法、すなわち逐次ブレンド方法が望ましいのである。

#### [実施例]

次に本発明を実施例及び比較例によりさらに詳しく説明する。

#### 実施例1

ポリアミド6（硫酸を溶媒として溶液粘度法により測定した分子量が30,000）65重量%及びポリプロピレン（230°CにおけるMFRが10 g/10分）35重量%及びEAA5重量部（ポリアミド6とポリプロピレンの合計100重量部に対して）から成る混合物を単軸の押出機で250°Cにて混練した。得られた混練物をブレンド物(A)とした。

一方、上記と同じポリプロピレン65重量%、ポリアミド6 6繊維（ストランド長6mm、径1.3μm）35重量%及び無水マレイン酸変性ポリプロピレン（無水マレイン酸のグラフト化率0.03%（無水マレイン酸基モル/メチレン基モル）,

す。

#### 実施例2～6及び比較例1～2

実施例1において、第1表に示す割合で各成分を配合してブレンド物(A)及び(B)を調製したこと、及びこれらのブレンド物(A)及び(B)を第1表に示す割合で単軸の押出機に導入したこと以外は、実施例1と同様にして試験片の作成及び各種物性の測定を行った。結果を第1表に示す。

なお、ブレンド物(A)におけるEAAの配合割合は、すべて実施例1と同様である。

#### 比較例3

ブレンド物(A)及び(B)を調製することなく、各成分を第1表に示す割合で260°Cの押出温度で直接単軸の押出機に導入したこと以外は、実施例1と同様にして試験片の作成及び各種物性の測定を行った。結果を第1表に示す。なおポリアミド繊維は溶解して観察出来ず、耐衝撃性も悪かった。

#### 比較例4

実施例1において、ブレンド物(B)を構成す

るポリアミド繊維を、ポリアミド66からポリアミド6に代えたこと以外は、実施例1と同様の操作を行った。結果を第1表に示す。

第1表からわかるように、ブレンド物(A)のポリアミドと同一のポリアミド繊維、つまり同一の融点のポリアミド繊維を使用すると、成形品の耐衝撃性の低下が著しい。また、試験片の断面を観察してみると、ポリアミド6の繊維は認められず、また島相として観察できるポリプロピレンの分散粒径が $100\mu m$ と大きく、分散性が悪いことがわかった。

(以下余白)

第1表

No	ブレンド物(A) の組成比 <sup>1</sup>	ブレンド物(A) の 調製温度 (°C)	ブレンド物(B) の組成比 <sup>2</sup>	無水マレイン酸変性 ポリプロピレンの含量 <sup>3</sup> (重量部)	ブレンド物(B) の 調製温度 (°C)	ブレンド物(A)/ブレンド物(B) のブレンド比	ブレンド物(A)とブレンド物(B) との混合後の組成比 <sup>4</sup>
実施例1	65/35	250	35/65	5	230	50/50	50/50
実施例2	75/25	250	35/65	5	230	50/50	55/45
実施例3	50/50	250	35/65	5	230	50/50	43/57
実施例4	35/65	250	35/65	5	230	50/50	35/65
実施例5	65/35	250	50/50	5	230	50/50	57/43
実施例6	70/30	250	50/50	5	230	60/40	62/38
比較例1	30/70	250	35/65	5	230	50/50	33/67
比較例2	80/20	250	35/65	5	230	70/30	67/33
比較例3 <sup>5</sup>	65/35	—	35/65	5	—	50/50	50/50
比較例4	65/35	250	35 <sup>6</sup> /65	5	230	50/50	50/50

\* 1 : ポリアミド/ポリプロピレン(重量比)

\* 2 : ポリアミド繊維/ポリプロピレン(重量比)

\* 3 : ブレンド物(B)中のポリプロピレンとポリアミド繊維の合計 $100$ 重量部に対して

\* 4 : ポリアミドとポリアミド繊維の合計量/ポリプロピレンの合計量(重量比)

\* 5 : ブレンド物(A)やブレンド物(B)を固製せず、各成分を直接配合し、 $260^{\circ}\text{C}$ で混練した。

\* 6 : ポリアミド繊維としてブレンド物(A)中のポリアミドと同じポリアミド6を用いた。

第1表(つづき)

No.	試験片の物性					
	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	曲げ弾性率 (kg/cm <sup>3</sup> )	引張り強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	アイソット衝撃 強度 (kg cm·cm)	耐熱変形 <sup>*</sup> (4.6kg/cm <sup>2</sup> )	収縮率 <sup>**</sup> (%)
実施例1	1.02	23000	730	25.0	185	1.8
実施例2	1.04	25000	770	22.0	188	1.9
実施例3	1.00	22600	710	24.0	180	1.0
実施例4	0.99	21500	700	17.0	178	1.7
実施例5	1.02	26100	774	20.0	200	1.9
実施例6	1.06	27300	795	28.0	202	1.2
比較例1	0.98	21000	710	9.0	150	1.7
比較例2	1.07	27000	730	8.0	198	3.1
比較例3	1.03	22000	750	6.0	189	2.9
比較例4	1.02	23000	620	9.8	185	1.7

\*7: ASTM D 648による。

\*8: 射出成形により100×100×2mmの平板を成形し、  
その流れ方向の収縮率を測定した。

## (発明の効果)

本発明によれば、相分離がなく、耐衝撃性が改善され、しかも吸湿による寸法安定性の改善と低比重化の達成された成形品の素材である繊維強化樹脂組成物が得られる。

この繊維強化樹脂組成物は、上述の如き特性を有するため、ホットフロースタンピング成形や射出成形等の成形材料として有効な利用が期待される。

特許出願人 昭和電工株式会社  
 代理人弁理士 大谷 保



第1頁の続き

⑤Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号
C 08 K 7/02	KFT	7167-4 J
C 08 L 23/12	LCV	7107-4 J
//(C 08 L 77/00 23:08)		
(C 08 L 23/12 23:26)		
23:00		
77:00		